

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:**

199 59 592.5

**Anmeldetag:**

10. Dezember 1999

**Anmelder/Inhaber:**

Dr. Robert N u s k o, 93055 Regensburg/DE;  
Dr. Georg M a i e r, 93055 Regensburg/DE;  
Dr. Raimund B r o t s a c k, 93055 Regensburg/DE

**Bezeichnung:**

Reaktionsmischung und Verfahren zur Auflösung  
von schwerlöslichen chemischen Verbindung

**IPC:**

B 01 F, B 01 J, C 23 G

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. Mai 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

10.12.99



## Zusammenfassung

1. Reaktionsmischung und Verfahren zum Auflösen schwerlöslicher chemischer Verbindungen, zum Entrosten von Metall- und Nichtmetalloberflächen, zur Aufbereitung bzw. Reinigung von Rohstoffen und zur Brunnensanierung.
  - 2.1. Zum Entrosten von Metalloberflächen wird bisher unter anderem eine Kombination von einem Komplexbildner mit einem Reduktionsmittel verwendet. Zum einen ist die Lösekraft und damit die Effizienz der verwendeten Komplexbildner nicht ausreichend und zum anderen sind die verwendeten Komplexbildner in ihrer ökologischen Wirkung als bedenklich einzustufen.  
Zum Auflösen von in Wasser schwerlöslichen eisen- und manganhaltigen Verbindungen gibt es bis dato keine effizientes Verfahren, welches gleichzeitig milde Reaktionsbedingungen – bezüglich pH-Wert und Toxizität der Reaktionsmischung – aufweist.
  - 2.2. Zum Auflösen dieser schwerlöslichen eisen- und manganhaltigen Verbindungen werden dem Lösemittel Wasser mindestens ein Phosphonat oder eine Phosphonsäure als Komplexbildner und mindestens ein Reduktionsmittel und/oder ein Mittel zur Anpassung des Redoxpotentials bei einem pH-Wert zwischen 0 und 10 zugegeben.  
Die vorteilhafte Wirkung der Reaktionsmischung entsteht durch die positiven Eigenschaften der Phosphonsäure- bzw. Phosphonatkomplexbildner bezüglich Umweltverhalten, Komplexbindungskraft, Beständigkeit und weitreichender pH-Wert-Flexibilität.
  - 2.3. Diese unter 2.2. beschriebene Reaktionsmischung dient zum Auflösen von Rost, zum Entrosten von Metall- und Nichtmetalloberflächen, zum Auflösen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  des Bauxits, zum Auflösen von Eisen- und Manganverbindungen aus keramischen Rohstoffen und Mineralslurries, sowie zur Sanierung von Trinkwasserbrunnen durch Auflösen von Brunnenocker.

Titel:

**Reaktionsmischung und Verfahren zur Auflösung von schwerlöslichen chemischen Verbindungen**

Die Erfindung betrifft Reaktionsmischungen entsprechend dem Anspruch 1, sowie Verfahren zur Auflösung von in Wasser schwerlöslicher Substanzen und Substanzgemische mittels der erfindungsgemäßen Reaktionsmischungen und Applikationen der erfindungsgemäßen Reaktionsmischungen und Verfahren. Darüber hinaus werden Verfahren zur Wiederverwertung und zur Entsorgung verbrauchter Reaktionsmischungen angegeben.

Ein Verfahren bzw. eine Reaktionsmischung zur Beseitigung von Oxiden auf Metalloberflächen ist aus der amerikanischen Patentschrift US 4558488 bekannt. Dabei wird eine Reaktionslösung aus Komplexbildner und Reduktionsmittel verwendet, die zum Schutz des zu behandelnden Metalles zusätzlich mit einer Kathode oder UV-Licht behandelt wird. Nachteile dieses bekannten Verfahrens sind die umweltbedenklichen Eigenschaften der verwendeten Komplexbildner, die relativ geringe Auflösungskraft des Systems und die Beschränkung des Lösemechanismus auf die Entrostung von Eisenteilen. Darüber hinaus gestaltet sich das gezielte Anlegen elektrischer Spannungen in verzweigten Installationen als schwierig bzw. nur umständlich realisierbar.

Derzeit werden die im Anspruch 1 genannten Komplexbildner unter anderem als Härtestabilisatoren / Steinhinhibitoren, Korrosionsinhibitoren, Dispergiermittel für keramische Rohstoffe und als Betonzusatzstoffe verwendet.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein effizientes, schonendes (schonend bezüglich Umwelt und des zu behandelnden Materials) und multifunktionales Verfahren zur Auflösung schwerlöslicher chemischer Verbindungen bzw. eine geeignete Reaktionsmischung bereitzustellen.

Diese Aufgaben werden durch die vorteilhaften Eigenschaften der Phosphonsäure- bzw. Phosphonatkomplexbildner bezüglich Umweltverhalten, Komplexbindungskraft, Beständigkeit und weitgehender pH-Wert-Flexibilität, gelöst.

Im Folgenden sind die allgemeinen und besonderen Vorteile der wässrigen Reaktionsmischung aufgeführt.

Im Allgemeinen bietet die Reaktionsmischung überall dort Vorteile, wo es auf effizientes und gleichzeitig schonendes (schonend bezüglich Umwelt und des zu behandelnden Materials) Auflösen von in Wasser schwerlöslichen Verbindungen ankommt.

Besondere Vorteile:

1. Die Reaktionsbedingungen  
v.a. bezüglich des pH-Wertes können auf die jeweiligen Bedürfnisse eingestellt werden.
2. Das Umweltverhalten  
der verwendeten Reaktionsmischungen ist als relativ unbedenklich einzustufen.
3. Die Auflöserate  
beträgt bis zu 1 mol schwerlösliche Verbindung in einem Liter Reaktionsmischung.
4. Gutes Preis-Leistungsverhältnis
  - a) Alle Komponenten der Reaktionsmischung sind technische Produkte.
  - b) Bei allen Vorgängen kann der verbrauchte Komplexbildner wieder zurückgewonnen werden um so einen geschlossenen Reaktionskreislauf darzustellen.
5. Stabilität der Reaktionsmischung bzw. des Komplexbildners
  - a) Die Phosphonate (Komplexbildner) sind bis zu 300 °C hydrolytisch stabil
  - b) Unter Reaktionsbedingungen ist die Reaktionsmischung bzw. der Komplexbildner unter dem Blickwinkel der mikrobiellen Abbaubarkeit stabil.
6. Entsorgung erschöpfter Reaktionsmischung/Komplexbildner  
Durch einen gesteuerten photochemischen und mikrobiellen Abbau können die Komplexbildner innerhalb von wenigen Tagen zu > 98 % abgebaut werden.

Daraus ergeben sich folgende Verfahren bzw. Anwendungsgebiete:

- Entrosten von Metall- und Eisenteilen:
  - Entrosten von Trinkwasser- und Heizkreislaufleitungen
  - Entrosten von Trinkwasserbehältern
  - Entrostung bei galvanischen Prozessen
  - Entrostung und Restaurierung von Kunstgegenständen
  - Entrostung von metallischen Präzisionsteilen
- Rohstoffaufbereitung bzw. -reinigung durch Auflösen von Eisen- und Manganoxid und/oder anderen schwerlöslichen Eisen- und Manganverbindungen, z.B. bei der Aluminiumgewinnung aus Bauxit, bei der Reinigung von keramischen Rohstoffen und in der Mineralaufbereitung
- Sanierung von Trinkwasserbrunnen unter milden Bedingungen durch Auflösen des Brunnenöckers
- Entfernen von Rost auf Nichtmetalloberflächen, wie Fliesen, Naturstein, Asphalt, PVC, Beton und Betonwerkstein
- Entroster für Textilien – unter anderem als Anwendung in der Waschmaschine

In den beigegeführten Figuren werden die beschriebenen Phosphonsäure- und Phosphonatkomplexbildner, der Zusammenhang von Redoxpotential und pH-Wert der Reaktionsmischung und die verwendeten Abkürzungen näher erläutert.

Die Erfindung basiert auf folgenden Erkenntnissen.

# I. Funktionsweise des Auflöseprozesses

## 1. Reaktionsgleichungen

Reaktion I : Redm.	$\Leftrightarrow$	Oxm.	+	$k e^-$	/ *z/k
Reaktion II : $Me^{(x)}_f A^{(y)}_d$	+	$z e^-$	+	$w H^+$	$\Leftrightarrow f Me^{(a)+} + d H_y A$
Reaktion III : $Me^{(a)+}$	+	$n L^{b-}$	$\Leftrightarrow$	$[MeL_n]^{(a-nb)-}$	/ *f

Zusammenhang:  $z = f \cdot x - f \cdot a$   
 $w = d \cdot y$

Randbedingung:  $z \geq 0$

## 2. Begriffsdefinition

Redm. kann sein: Eisen, Zink, Magnesium, Kupfer, Zinn, Aluminium, Ascorbinsäure, Rose Bengal, Rhodamin B; Nitrit, Sulfit, Thiosulfat, Dithionit oder elektrolytisch eine Kathode

Oxm. kann sein:  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ , unbesetzt im Falle der Kathode

k kann sein: im Falle von Aluminium als Redm.:  $k=3$  ; sonst:  $k=2$

$e^-$  sind: Elektronen

$H^+$  sind: Wasserstoff-Ionen

$Me_f A_d$  schwerlösliche chemische Verbindung  
(z.B.  $Fe_2O_3$ ,  $FeO$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $FeOOH$ ,  $MnO_2$ ,  $MnO$ )

(x) Me kann sein:  $Fe^{(III)}$ ,  $Fe^{(II)}$ ,  $Mn^{(IV)}$ ,  $Mn^{(II)}$

(y) A ausgedrückt als  $A^{y-}$  kann sein:  $O^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $(OOH)^{3-}$ ,  $SiO_4^{4-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $S^{2-}$

$Me^{(a)+}$  kann sein:  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$

L kann sein: eine Phosphonsäure, wie z.B. 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) oder deren Alkalisalz wie 1-Hydroxyethan-1,1-di-Natriumphosphonat oder weitere der in Figur 1 angegebenen Phosphonsäuren bzw. deren Salzen

b kann sein: - das überwiegend wirksame b ist abhängig vom Dissoziationsgrad der Säure (Maßstab hierfür ist das pH-log c-Diagramm des entsprechenden L, vgl. Figur 2)

- für HEDP ist  $1 \leq b \leq 4$

n kann sein: abhängig von  $L^{b-}$  existiert mindestens ein n (n gibt die Koordinationszahl des Komplexes wieder).

### 3. Erläuterung zu der Funktionsweise des Auflöseprozesses

Geht man von der Reaktion II aus, die den eigentlichen Auflösenvorgang von  $\text{Me}_f\text{A}_d$  beschreibt, so kann man nach dem Massenwirkungsgesetz Gleichung I aufstellen:

Gleichung I:

$$K = \frac{c^f(\text{Me}^{(a)+}) * c^d(\text{H}_y\text{A})}{c(\text{Me}_f\text{A}_d) * c^z(\text{e}^-) * c^w(\text{H}^+)} = \text{konstant}$$

### 4. Beeinflussung der Gleichgewichtslage

Wird  $c^f(\text{Me}^{(a)+})$  durch die Komplexbildungsreaktion der Reaktion III klein und/oder wird das Produkt  $c^z(\text{e}^-) * c^w(\text{H}^+)$  betragsmäßig groß gemacht, so verschiebt sich das Gleichgewicht der Reaktion II auf die Seite der Produkte (also nach rechts).

a) Verkleinerung von  $c^f(\text{Me}^{(a)+})$  durch die Komplexbildungsreaktionen der Reaktion III:

- Die eingesetzte Konzentration des Komplexbildners  $c_0(\text{L}^{b-})$  im Verhältnis zur Konzentration der schwerlöslichen Verbindung beeinflusst den Auflöseprozess. Je größer  $c_0(\text{L}^{b-})$ , desto größer die Auflöserate  $\Delta c(\text{Me}_f\text{A}_d)/\Delta t$  der schwerlöslichen chemischen Verbindung.
  - Die Konzentration des überwiegend aktiven Anions  $\text{L}^{b-}$  des Komplexbildners ist abhängig vom pH-Wert, wie aus dem pH-log c-Diagramm (Fig. 2) erkennbar ist. Die verschiedenen Anionen eines Komplexbildners, ausgedrückt durch verschiedene Werte von b, können eine unterschiedlich starke Bindekraft (vgl. Gleichung II) auf das  $\text{Me}^{(a)+}$  ausüben.
- Für jeden pH-Wert zwischen  $0 < \text{pH} < 10$  kann durch geeignete Auswahl des Phosphonatkomplexbildners bzw. deren Gemische ein bezüglich der Bindekraft des Anions optimiertes Lösesystem erstellt werden. Dieser Erkenntnis stellt einen besonderen Vorteil der Reaktionsmischung dar.

Diese Bindekraft ist die Komplexbildungskonstante  $K_{B,L}$ , wobei  $K_{B,L}$  nach Gleichung II definiert ist:

Gleichung II:

$$K_{B,L} = \frac{c[\text{MeL}_n]^{(a-nb)-}}{c(\text{Me}^{(a)+}) * c^n(\text{L}^{b-})}$$

Gleichung II resultiert aus der Reaktion III nach dem Massenwirkungsgesetz.

b) Vergrößerung des Produkts  $c^z(e^-) \cdot c^w(H^+)$  durch folgende Maßnahmen:

- Vergrößern von  $c^z(e^-)$

Die Redm.-Zugabe der Reaktion I erzeugt Elektronen, welche als Reduktionsmittel (bei  $z > 0$ ) und/oder als Mittel zur Anpassung des Redoxpotentials ( $z \geq 0$ ) der Reaktionsmischung dienen.

Im Falle der Verwendung einer oder mehrerer Metalle als Reduktionsmittel und/oder als Mittel zur Anpassung des Redoxpotentials ist das Maß der Reduktionswirkung abhängig vom Standartelektronenpotential  $E_o(\text{Red./Ox.})$  des Redoxsystems.

Zum anderen läßt sich die Gleichung I zugunsten der Auflösung von  $\text{Me}_r\text{A}_d$  durch eine höhere Anfangskonzentration  $c_o(\text{Redm.})$  des Reduktionsmittel und/oder des Mittels zur Anpassung des Redoxpotentials beeinflussen.

Durch eine zusätzliche Komplexbildung des Oxm. ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , ...) erhöht sich die Reduktionswirkung.

Im Falle der Verwendung einer Kathode als Reduktionsmittel und/oder als Mittel zur Anpassung des Redoxpotentials entscheidet das resultierende Redoxpotential der Reaktionsmischung über die Auflösengeschwindigkeit bzw. über die Funktion des Auflöseprozesses.

- Vergrößern von  $c^w(H^+)$

Durch Säurezugabe kann die  $H^+$ -Konzentration erhöht werden. Die Säurezugabe verändert allerdings auch den Existenzbereich des wirksamen Komplexbildneranions  $L^b$ , so daß eine Säurezugabe nicht unbedingt zu einer höheren Auflösungs geschwindigkeit führen muß.

5. Zusammenhang zwischen Redoxpotential und pH-Wert (Figur 3), ausgedrückt durch Gleichung III:

Gleichung III:

$$E \cdot \text{pH} \leq 1 \text{ Volt}, \text{ wobei sich } E \text{ erst nach einer Anlaufzeit } t \text{ als konstante Größe einstellt}$$

E - Redoxpotential der Reaktionsmischung in Volt

Bedingung:  $\text{pH} > 0$

Wenn man den passenden Komplexbildner zur schwerlöslichen Verbindung in seinem optimalen Existenzbereich in der richtigen Konzentration wählt, sollte zusätzlich die Bedingung aus Gleichung III erfüllt sein, um eine angemessene Auflösungs geschwindigkeit der schwerlöslichen chemischen Verbindung zu erzielen.

## II. Wiederverwertung verbrauchter Reaktionsmischung – Darstellung eines Kreislaufprozesses

Wiederverwertung verbrauchter Reaktionsmischung dadurch gekennzeichnet, daß die komplexgebunden gelösten Kationen der von Feststoffen abgetrennten wässrigen Reaktionsmischung durch pH-Erhöhung und/oder Oxidation als Hydroxide, Oxidhydrate oder Oxide gefällt und durch ein gängiges Fest-Flüssig-Trennverfahren von der flüssigen Phase abgetrennt werden, und daß durch Einstellung des ursprünglichen pH-Wertes und Zugabe eines Reduktionsmittels und/oder eines Mittels zur Anpassung des Redoxpotentials zur flüssigen Phase der Ausgangszustand der Reaktionsmischung wieder hergestellt wird.

### Erläuterung:

Nach dem Auflöseprozeß erhält man eine wässrige Reaktionsmischung, in der komplexgebunden gelöst die Kationen der schwerlöslichen Verbindung vorliegen und man hat eventuell Feststoffe vorliegen, die aus noch ungelöster schwerlöslicher Verbindung und/oder dem Metall (Reduktionsmittel und/oder Mittel zur Anpassung des Redoxpotentials) bestehen.

Diese Feststoffe werden mittels Filtration, Zentrifugation oder Magneten (im Falle des Eisens als Reduktionsmittel und/oder als Mittel zur Anpassung des Redoxpotentials) von der wässrigen Reaktionsmischung abgetrennt und zunächst „gedanklich“ verworfen.

Zur wässrigen Reaktionsmischung wird solange eine Lauge (in Form von fester oder in Wasser gelöster NaOH, KOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) und/oder ein Oxidationsmittel ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ) zugegeben bis alle in der Reaktionsmischung komplexgebundenen Kationenspezies als schwerlösliche Hydroxide, Oxidhydrate oder Oxide gefällt werden.

Durch Abtrennung dieser schwerlöslichen Hydroxide, Oxidhydrate oder Oxide von der wässrigen Reaktionsmischung erhält man eine reine Phosphonat- oder Phosphonsäurekomplexbildnerlösung.

Den Ausgangszustand erreicht man durch Einstellung des pH-Wertes auf den ursprünglichen Wert mittels Phosphonsäure- oder Schwefelsäurezugabe und durch Zugabe des Reduktionsmittels und/oder des Mittels zur Anpassung des Redoxpotentials. Bei Zugabe von Schwefelsäure kann nach mehrmaliger Anwendung des Wiederverwertungsprozesses  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ausfallen, welches dann vor dem erneuten Einsatz als Reaktionsmischung abgetrennt werden muß.

## III. Entsorgung erschöpfter Komplexbildnerlösung

Entsorgung erschöpfter Komplexbildnerlösung, dadurch gekennzeichnet, daß sich der Phosphonat- oder Phosphonsäurekomplexbildner in einer wässrigen  $\text{Fe}^{2+}$ -haltigen Lösung bei pH 3 bis 8 unter UV-Bestrahlung im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 500 nm photochemisch zersetzt und die Zersetzungsprodukte anschließend mikrobiell abgebaut werden können.

Die UV-Bestrahlung kann dabei durch künstlich erzeugtes Licht oder durch Sonnenlicht stattfinden, und der mikrobielle Abbau läuft mit herkömmlichen Klärschlammmikroorganismen in konventionell betriebenen Kläranlagen ab.

Nachfolgend werden die Rohstoffreinigung und Rohstoffaufbereitung als spezielle Anwendungsform der Erfindung erläutert:



#### IV. Rohstoffreinigung und Rohstoffaufbereitung

##### 1. Verfahren zur Rohstoffreinigung

Eisen- und manganhaltige Substanzen (z.B. Kaoline, Tone, Quarze, Feldspäte, Glimmer) werden zum Auflösen der schwerlöslichen Eisen- und/oder Manganverbindungen mit einer wässrigen Reaktionsmischung, welche mindestens einen Phosphonat- oder Phosphonsäurekomplexbildner und mindestens ein Reduktionsmittel und/oder ein Mittel zur Anpassung des Redoxpotentials beinhaltet, bei  $0 < \text{pH} < 10$  behandelt.

Das überschüssige Reduktionsmittels und die zu reinigende Substanz werden separat von der verbleibenden Reaktionsmischung durch Filtration, Zentrifugation und/oder mittels Magneten (im Falle des Eisens als Reduktionsmittel und/oder als Mittel zur Anpassung des Redoxpotentials) getrennt. Die zu reinigende Substanz wird zum Entfernen von anhaftenden Komplexbildner mit Wasser und/oder verdünnter Salpetersäure gewaschen.

Die verbleibende flüssige Phase der Reaktionsmischung, die komplexgebunden gelöste Kationen beinhaltet, wird zur Wiederverwertung der Reaktionsmischung solange mit  $\text{OH}^-$ -Ionen (Laugenzugabe in Form von fester oder in Wasser gelöster  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) und/oder Oxidationsmittel (in Form von z.B.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ) versetzt, bis die komplexgebunden gelösten Kationen als schwerlösliche Hydroxide oder Oxidhydrate ausfallen. Durch Abtrennung dieser schwerlöslichen Hydroxide oder Oxidhydrate von der verbleibenden flüssigen Phase der Reaktionsmischung erhält man eine reine Phosphonat- oder Phosphonsäurekomplexbildnerlösung. Den Ausgangszustand erreicht man durch Einstellung des pH-Wertes auf den ursprünglichen Wert mittels Phosphonsäure- oder Schwefelsäurezugabe und durch Zugabe des Reduktionsmittels und/oder des Mittels zur Anpassung des Redoxpotentials.

##### 2. Verfahren zur Aluminiumoxidgewinnung aus Bauxit

Aus Bauxit, welches chemisch aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  besteht, wird durch Auflösen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  reines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hergestellt.

Der feingemahlene Bauxit wird zum Auflösen des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit einer wässrigen Reaktionsmischung, welche mindestens einen Phosphonat- oder Phosphonsäurekomplexbildner und mindestens ein Reduktionsmittel und/oder ein Mittel zur Anpassung des Redoxpotentials beinhaltet, bei  $0 < \text{pH} < 10$  behandelt.

Das überschüssige Reduktionsmittels und die zu reinigende Substanz werden separat von der verbleibenden Reaktionsmischung durch Filtration, Zentrifugation und/oder mittels Magneten (im Falle des Eisens als Reduktionsmittel und/oder als Mittel zur Anpassung des Redoxpotentials) getrennt. Die verbleibende Reaktionsmischung wird wiederverwertet und der von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  befreite Bauxit wird zum Auflösen des  $\text{SiO}_2$  mit 5 %iger Flußsäure behandelt.

Nach dem Abtrennen der flüssigen Phase ( $\text{SiO}_2$  gelöst in Flußsäure) vom verbleibenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , kann das so entstandene  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach einem dem Stand der Technik entsprechenden Verfahren zu metallischem Aluminium weiterverarbeitet werden.

Im Folgenden werden zur Veranschaulichung einige Ausführungsbeispiele der Erfindung dargestellt.

### Beispiel 1

#### **Entrosten von Metall- oder Eisenteilen**

Bei Rost kann es sich chemisch um  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$  oder  $\text{FeOOH}$  handeln.

Als Reduktionsmittel und/oder als Mittel zur Anpassung des Redoxpotentials dient metallisches Eisen. Das Eisen ist entweder auf dem zu entrosteten Eisenstück zugänglich oder muß in Form von vorzugsweise Eisenpulver zugefügt werden.

Als Komplexbildner dient 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) als 60 %ige Lösung in Wasser in Kombination mit 5m NaOH. Die 5m NaOH dient zur Einstellung des pH-Wertes. Ein pH-Wert von ca. 7 wird durch ein Volumenverhältnis von 1:2 =

Komplexbildner:Lauge erreicht, d.h. es entsteht eine ca. 20 %ige HEDP-Lösung. Bei einer Molmasse von  $M(\text{HEDP})=206 \text{ g/mol}$  resultiert eine ca. 1m Komplexbildnerlösung.

Gibt man zu dieser 20 %igen HEDP-Lösung ein verrostetes Eisenblech (das Eisen des Bleches fungiert als Reduktionsmittel und/oder als Mittel zur Anpassung des Redoxpotentials), so löst sich innerhalb von 3-4 Stunden ca. 0,15 bis 0,25 mol/l schwerlösliche Eisenverbindung (Rost) bei  $\text{pH}=7$  und  $20^\circ\text{C}$ . Bei einer Temperatur der Reaktionsmischung von  $80^\circ\text{C}$  lösen sich 0,2 - 0,3 mol/l Rost innerhalb von ca. einer Stunde auf.

Die Reaktionszeit und die gelöste Menge an Rost ist abhängig von der Beschaffenheit der Rostes und schwankt deshalb in den oben genannten Rahmen.

### Beispiel 2

#### **Brunnensanierung durch Auflösen von schwerlöslichem Brunnenocker**

Brunnenocker besteht chemisch meist aus einer Mischung von  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{FeOOH}$  (in unterschiedlichen Anteilen).

Als Komplexbildner dient HEDP als 60 %ige Lösung in Wasser in Kombination mit 5m NaOH. Die 5m NaOH dient zur Einstellung des pH-Wertes. Ein pH-Wert von ca. 7 wird durch ein Volumenverhältnis von 1:2 = Komplexbildner:Lauge erreicht, d.h. es entsteht eine ca. 20 %ige HEDP-Lösung. Bei einer Molmasse von  $M(\text{HEDP})=206 \text{ g/mol}$  resultiert eine ca. 1m Komplexbildnerlösung.

Als Reduktionsmittel und/oder als Mittel zur Anpassung des Redoxpotentials dient metallisches Eisen, welches aufgrund der relativen spezifischen Oberfläche vorzugsweise als Eisenkörnung der Komplexbildnerlösung zugegeben wird.

Zu dieser 1m Komplexbildnerlösung gibt man 0,5 mol/l metallische Eisenkörnung und 0,5 mol/l Brunnenocker. Bei  $20^\circ\text{C}$  und  $\text{pH}=7$  löst die Reaktionlösung innerhalb von 20 bis 30 Minuten 0,5 mol/l Brunnenocker auf.

### Beispiel 3

#### **Verfahren zur Wiederverwertung verbrauchter Reaktionsmischung**

Als Basis für Beispiel 3 dient die verbrauchte Reaktionsmischung aus Beispiel 1.

Zur Wiederverwertung der verbrauchten Reaktionsmischung werden zunächst alle ungelösten Bestandteile, wie z.B. noch ungelöster Rost oder das metallische Eisen, von der Reaktionsmischung durch Filtration, Zentrifugation oder das metallische Eisen magnetisch von der flüssigen Phase abgetrennt. Die flüssige Phase, welche das komplexgebunden gelöste  $\text{Fe}^{2+}$  enthält, wird unter ermöglichten Luftzutritt solange mit 10 m NaOH versetzt, bis schwerlösliches  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ausfällt. Der pH-Wert der Ausfällung liegt bei ca. 12. Nach dem Abfiltrieren oder Abzentrifugieren der  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Ausfällung wird die flüssige Komplexbildnerlösung zur Senkung des pH-Wertes auf den Ausgangswert mit 60 % iger HEDP versetzt. Nach Zugabe des metallischen Eisens, welches als Reduktionsmittels dient, ist die ursprüngliche Reaktionsmischung wiederhergestellt.

### Beispiel 4

#### **Entsorgung erschöpfter Komplexbildnerlösung**

Als Basis für Beispiel 4 dient die verbrauchte Reaktionsmischung aus Beispiel 2.

Zur Entsorgung der verbrauchten Komplexbildnerlösung, welche komplexgebunden gelöstes  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$  bei einem pH-Wert von ca. 7 enthält, wird die Lösung auf das dreifache Volumen mit Wasser verdünnt und unter ständigem Rühren drei Tage mit Tageslicht bestrahlt. Die durch die Bestrahlung mit Tageslicht zersetzten Produkte werden durch herkömmliche Klärschlammmikroorganismen in konventionellen Kläranlagen mikrobiell abgebaut.

## Patentansprüche

08.12.99

1. Kombination aus Komplexbildner und Reduktionsmittel und/oder Mittel zur Anpassung des Redoxpotentials enthaltende wässrige Reaktionsmischung zum Auflösen in Wasser schwerlöslicher chemischer Verbindungen und/oder Stoffgemenge, dadurch gekennzeichnet, daß als Komplexbildner mindestens eine Phosphonsäure und/oder ein Phosphonat eingesetzt wird.
2. Reaktionsmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die schwerlöslichen Stoffe zumindest teilweise aus Kationen und Anionen bestehende anorganische Verbindungen sind.
3. Reaktionsmischung nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Anionen der schwerlöslichen chemischen Verbindung Hydroxid- und/oder Oxidhydrat- und/oder Oxid-Ionen sind.
4. Reaktionsmischung nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Anionen der schwerlöslichen chemischen Verbindung Sulfat- und/oder Sulfid-Ionen sind.
5. Reaktionsmischung nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Anionen der schwerlöslichen chemischen Verbindung Silikat- und/oder Phosphat- und/oder Karbonat-Ionen sind.
6. Reaktionsmischung nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Kationen der schwerlöslichen chemischen Verbindung  $\text{Fe}^{2+}$ - und /oder  $\text{Fe}^{3+}$ - und/oder  $\text{Mn}^{4+}$ - und/oder  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen sind.
7. Reaktionsmischung nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der eingesetzte Komplexbildner aus der Gruppe HEDP, ATMP, PMTC, EDTMP, HDTMP und DTPMP stammt und zum Einsatz in der Reaktionsmischung reine Substanzen, Mischungen dieser Reinsubstanzen, Salze der Reinsubstanzen und Mischungen der Salze mit den Reinsubstanzen verwendet werden können, wobei es sich bei den Salzen bevorzugt um die Alkalisalze der Phosphonsäuren handelt.
8. Reaktionsmischung nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß bevorzugt  $\text{Fe}^{2+}$ - und /oder  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen aus der schwerlöslichen Verbindung freigesetzt werden.
9. Reaktionsmischung nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die freigesetzten Kationen vom Komplexbildner komplexiert werden.
10. Reaktionsmischung nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel und/oder das Mittel zur Anpassung des Redoxpotentials der Reaktionsmischung Eisen und/oder Zink und/oder Magnesium und/oder Zinn und/oder Kupfer und/oder Aluminium und/oder Ascorbinsäure und/oder Rhodamin B und/oder Rose Bengal und/oder Nitrit und/oder Sulfit und/oder Thiosulfat und/oder Dithionit und/oder elektrolytisch eine Kathode ist.

11. Reaktionsmischung nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Verwendung einer Kathode als Reduktionsmittel und/oder als Mittel zur Anpassung des Redoxpotentials das Produkt von pH-Wert und Redoxpotential der Reaktionsmischung kleiner oder gleich ein Volt ist, wobei die Randbedingung von  $\text{pH} > 0$  gilt.
12. Reaktionsmischung nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel und/oder das Mittel zur Anpassung des Redoxpotentials der Reaktionsmischung die Konzentration der freigesetzten Kationen und/oder die Lösungsgeschwindigkeit erhöht.
13. Reaktionsmischung nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Reaktionsmischung größer 0 und kleiner 10 ist und ggf. Substanzen zur Einstellung bzw. zur Fixierung des pH-Wertes enthalten sind.
14. Reaktionsmischung nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß mit steigender Temperatur der Reaktionsmischung die Lösegeschwindigkeit und die maximale Löslichkeit der schwerlöslichen Verbindung in der Reaktionsmischung zunimmt.
15. Reaktionsmischung nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Reaktionsmischung in Form einer Flüssigkeit, Paste oder Gel eingesetzt wird.
16. Reaktionsmischung nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß Einzelbestandteile bzw. Vormischungen der Bestandteile in noch unvermischter Form vertrieben werden, womit unter anderem Reagenzienkits, Konzentrate, Sprays, Tabs und Pulver zum Einrühren in Wasser gemeint sind.
17. Verfahren zur Auflösung schwerlöslicher Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß dem Verfahren eine der in den Ansprüchen 1 bis 16 genannten Reaktionsmischungen zugrunde liegt.
18. Verwendung eines Produktes nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 16 oder eines Verfahrens nach Anspruch 17 zur Sanierung von Trinkwasserbrunnen, wobei die in Wasser schwerlösliche chemische Verbindung bevorzugt Brunnenocker ist und der pH-Wert zwischen 2 und 9 liegt.
19. Verwendung des Produktes oder Verfahrens nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Brunnenocker zumindest teilweise aus  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und/oder  $\text{FeOOH}$  und/oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{FeO}$  und/oder  $\text{MnO}_2$  besteht.
20. Verwendung eines Produktes nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 16 oder eines Verfahrens nach Anspruch 17 zum Auflösen von Rost, dadurch gekennzeichnet, daß der zu lösende Rost nicht in Verbindung mit metallischem Eisen vorliegt und somit die Zugabe eines Reduktionsmittels und/oder eines Mittel zur Anpassung des Redoxpotentials zur Reaktionsmischung erforderlich ist.

21. Verwendung eines Produktes nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 16 oder eines Verfahrens nach Anspruch 17 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß Rost von Nichtmetalloberflächen, wie vorzugsweise von keramischen Belägen, Naturstein, Beton, Betonwerkstein, Asphalt, Holz, Textilien und Kunststoffoberflächen, entfernt wird.
22. Verwendung eines Produktes nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 16 oder eines Verfahrens nach Anspruch 17 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Entrostung von Textilien vorzugsweise in einer Waschmaschine stattfindet.
23. Verwendung eines Produktes nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 16 oder eines Verfahrens nach Anspruch 17 zum Entrosten von Metalloberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß das aus Eisen und/oder Zink und/oder Kupfer und/oder Zink und/oder Aluminium bestehende Metall als Reduktionsmittel und/oder als Mittel zur Anpassung des Redoxpotentials wirkt und der pH-Wert der Reaktionsmischung zwischen 0 und 10 liegt.
24. Verwendung eines Produktes nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 16 oder eines Verfahrens nach Anspruch 17 oder 23, dadurch gekennzeichnet, daß vorzugsweise Trinkwasserleitungen, Trinkwasserbehälter, Heizkreislaufleitungen, metallische Präzisionsteile, Kunstgegenstände und Metalle bei galvanischen Prozessen behandelt werden.
25. Verwendung eines Produktes oder Verfahrens nach einem der vorgenannten Ansprüche 20 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß der zu lösende Rost  $\text{FeOOH}$  und/oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{FeO}$  und/oder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  beinhaltet.
26. Verwendung eines Produktes nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 16 oder eines Verfahrens nach Anspruch 17 zur Aluminiumoxidgewinnung aus Bauxit, wobei Bauxit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  enthält.
27. Verwendung des Produktes oder Verfahrens nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß die zu lösende schwerlösliche Verbindung das  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  des Bauxits ist und der pH-Wert zwischen 1 und 7 liegt.
28. Verwendung des Produktes oder Verfahrens nach einem der vorgenannten Ansprüche 26 oder 27, dadurch gekennzeichnet, daß das von der Reaktionsmischung abgetrennte Gemisch aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  zur Auflösung des  $\text{SiO}_2$  mit Flußsäure behandelt wird, die gelösten Reaktionsprodukte abgetrennt werden und das verbleibende  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einem dem Stand der Technik entsprechenden Verfahren zu metallischem Aluminium weiterverarbeitet wird.
29. Verwendung eines Produktes nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 16 oder eines Verfahrens nach Anspruch 17 zur Entfernung von Eisenoxiden und/oder Eisensilikaten und/oder Manganoxiden aus keramischen Rohstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß der keramische Rohstoff Minerale aus der Gruppe Kaolin, Ton, Feldspat, Quarz und/oder Glimmer beinhaltet.
30. Verwendung des Produktes oder Verfahrens nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsmischung vom übrigen keramischen Rohstoff mit einem dem Stand der Technik entsprechenden Verfahren abgetrennt wird.

31. Verwendung eines Produktes nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 16 oder eines Verfahrens nach Anspruch 17 zur reduzierenden Bleiche von mineralischen Rohstoffen.
32. Verwendung des Produktes oder Verfahrens nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den mineralischen Rohstoffen um Mineralslurries handelt, wie sie u.a. in der Papierindustrie als Füllstoff und/oder Streichmittel eingesetzt werden, wobei v.a. Kaolin- und/oder Calciumcarbonat- und/oder Talkum-Dispersionen gemeint sind.
33. Verfahren zur Wiederverwertung verbrauchter Reaktionsmischung, dadurch gekennzeichnet, daß die komplexgebundenen gelösten Kationen der weitgehend von Feststoffen abgetrennten wässrigen Reaktionsmischung durch pH-Erhöhung und/oder Oxidation in Form von Hydroxiden, Oxidhydraten oder Oxiden gefällt und durch ein gängiges Fest-Flüssig-Trennverfahren von der flüssigen Phase abgetrennt werden, und daß nach dem Einstellen des ursprünglichen pH-Wertes und Zugabe mindestens eines Reduktionsmittels und/oder eines Mittels zur Anpassung des Redoxpotentials zur flüssigen Phase der Ausgangszustand der Reaktionsmischung wieder hergestellt wird.
34. Verwendung eines Produktes nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 16 oder eines Verfahrens nach einem der vorgenannten Ansprüche 17 oder 33, dadurch gekennzeichnet, daß die komplexgebundenen gelösten Kationen der verbrauchten Reaktionsmischung bevorzugt  $\text{Fe}^{2+}$  und /oder  $\text{Mn}^{2+}$  sind.
35. Verwendung eines Produktes nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 16 oder eines Verfahrens nach einem der vorgenannten Ansprüche 33 oder 34, dadurch gekennzeichnet, daß die abgetrennten Feststoffe der verbrauchten Reaktionsmischung ungelöste Bestandteile des Auflöseprozesses und/oder das feste Metall in Form von metallischem Eisen und/oder Magnesium und/oder Zink und/oder Zinn und/oder Kupfer und/oder Aluminium sind.
36. Verwendung eines Produktes nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 16 oder eines Verfahrens nach einem der vorgenannten Ansprüche 33 bis 35, dadurch gekennzeichnet, daß die pH-Erhöhung durch Zugabe von Lauge, vorzugsweise in Form von NaOH, KOH,  $\text{NH}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in wässriger Lösung oder als Feststoff erfolgt.
37. Verwendung eines Produktes nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 16 oder eines Verfahrens nach einem der vorgenannten Ansprüche 33 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation zur Ausfällung der Hydroxide, Oxidhydrate oder Oxide durch Zugabe von Oxidationsmittel in Form von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und/oder  $\text{O}_2$  und/oder  $\text{O}_3$  und/oder durch anodische Oxidation erfolgt.
38. Verwendung eines Produktes nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 16 oder eines Verfahrens nach einem der vorgenannten Ansprüche 33 bis 37, dadurch gekennzeichnet, daß die Einstellung des ursprünglichen pH-Wertes durch Säure, vorzugsweise Phosphonsäure und/oder Schwefelsäure erfolgt oder durch  $\text{CO}_2$ -Zugabe erreicht wird.
39. Verwendung des Produktes oder Verfahrens nach Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphonsäure gleichzeitig als Komplexbildner fungiert.
40. Verwendung des Produktes oder Verfahrens nach Anspruch 39, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphonsäure HEDP und/oder ATMP und/oder PMTC und/oder EDTMP und/oder DTPMP ist.

41. Verwendung eines Produktes nach einem der vorgenannten Ansprüche 1 bis 16 oder eines Verfahrens nach einem der vorgenannten Ansprüche 33 bis 40, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel und/oder das Mittel zur Anpassung des Redoxpotentials der Reaktionsmischung metallisches Eisen und/oder Zink und/oder Magnesium und/oder Zinn und/oder Kupfer und/oder Aluminium und/oder Ascorbinsäure und/oder Rhodamin B und/oder Rose Bengal und/oder Nitrit und/oder Sulfid und/oder Thiosulfat und/oder Dithionit und/oder elektrolytisch eine Kathode ist.
42. Verfahren zur Entsorgung erschöpfter Komplexbildnerlösung, dadurch gekennzeichnet, daß sich der Phosphonat- oder Phosphonsäurekomplexbildner in einer wässrigen  $\text{Fe}^{2+}$ -haltigen Lösung unter Bestrahlung im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 500 nm photochemisch zersetzt und die Zersetzungsprodukte anschließend mikrobiell abgebaut werden können.
43. Verfahren zur Entsorgung erschöpfter Komplexbildnerlösung nach dem vorangehenden Anspruch 42; dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der wässrigen  $\text{Fe}^{2+}$ -haltigen Phosphonat- oder Phosphonsäurekomplexbildnerlösung zwischen 3 und 8 liegt.
44. Verfahren zur Entsorgung erschöpfter Komplexbildnerlösung nach einem der vorangehenden Ansprüche 42 oder 43, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestrahlung mit künstlich erzeugtem Licht und/oder durch natürliches Sonnenlicht erfolgt, wobei der Einsatz von sogenannten UV-Lampen bevorzugt wird.
45. Verfahren zur Entsorgung erschöpfter Komplexbildnerlösung nach einem der vorangehenden Ansprüche 42 bis 44, dadurch gekennzeichnet, daß der mikrobielle Abbau mit herkömmlichen Klärschlammmikroorganismen in konventionell betriebenen Kläranlagen abläuft.



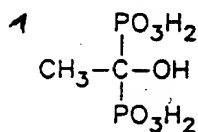
## Erläuterung der Figuren

Figur 1: Strukturformeln und Abkürzungen der beschriebenen Komplexbildner

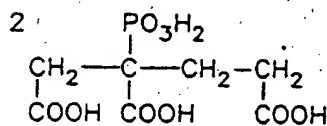
Figur 2: pH-log c-Diagramm von HEDP und ATMP

Figur 3: Zusammenhang zwischen Redoxpotential und pH-Wert der Reaktionsmischung

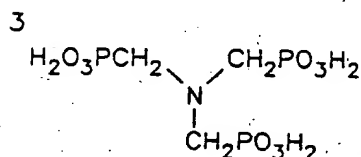
Figur 1: Strukturformeln und Abkürzungen der beschriebenen Komplexbildner

*Stickstofffreie Phosphonsäuren*

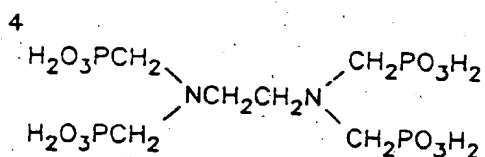
1 - Hydroxyethan - 1,1 - diphosphonsäure (HEDP)



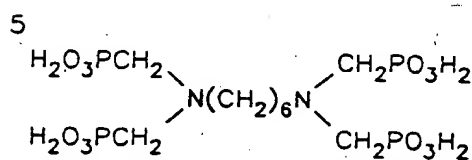
2 - Phosphono - butan - 1,2,4 - tricarbonsäure (PBTC)

*Stickstoffhaltige Phosphonsäuren*

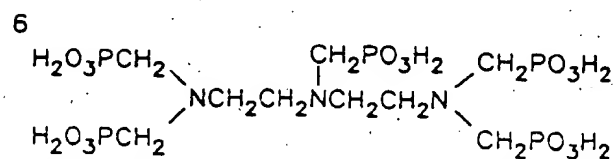
Aminotri(methylenphosphonsäure) (ATMP)



Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP)



Hexamethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (HDTMP)



Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure) (DTPMP)



Figur 3: Zusammenhang zwischen Redoxpotential und pH-Wert der Reaktionsmischung

